

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-265224

(43)Date of publication of application : 15.10.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/26  
G03F 7/095  
H01L 21/027

(21)Application number : 04-062649

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1992

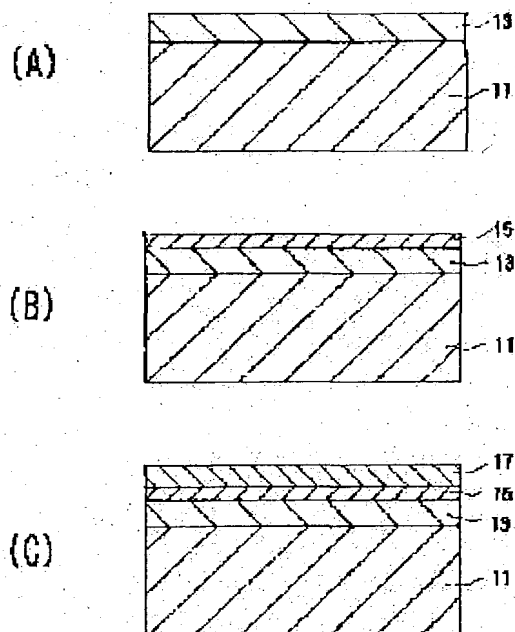
(72)Inventor : SAKATA YOSHIKAZU  
ITO TOSHIO

## (54) PATTERN FORMING METHOD BY THREE-LAYER RESIST METHOD

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a pattern forming method by a simple three-layer resist method.

CONSTITUTION: A lower resist layer 13 is formed on a silicon substrate 11, and after a spin coat of a poly (siloxane) derivative having an alkoxi group, for example, poly (di-t-butoxy siloxane) is carried out on this lower layer 13, an acid treatment is carried out by means of acetic acid aqueous solution having 10vol.%, and a heat treatment is carried out further, and an SiO<sub>2</sub> film 15 is formed as an intermediate layer. An upper resist layer 17 is formed on this intermediate layer 15. Patterning is carried out on this layer 17 after exposure is carried out by means of an electron beam and development is also carried out, and next, after CHF<sub>3</sub>-RIE is carried out to the intermediate layer, O<sub>2</sub>-RIE is carried out to the lower layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-265224

(43)公開日 平成5年(1993)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/26	5 1 1	7124-2H		
7/095				
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 6 1 S
		7352-4M		3 6 1 G

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-62649

(22)出願日 平成4年(1992)3月18日

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 坂田 美和

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72)発明者 伊東 敏雄

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 大垣 孝

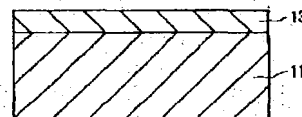
(54)【発明の名称】 三層レジスト法によるパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 簡便な三層レジスト法によるパターン形成方法を提供する。

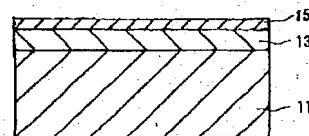
【構成】 シリコン基板11上に、下層レジスト層13を形成する。この下層13上に、アルコキシ基を有するポリ(シロキサン)誘導体、例えばポリ(ジ-*n*-ブトキシシロキサン)をスピコートしてから、10容量%の酢酸水溶液により酸処理を施し、更に加熱処理して、中間層としてのSiO<sub>2</sub>膜15を形成する。この中間層15上に、上層レジスト層17を形成する。この層17に、電子線による露光、さらに現像を行なってパターンニングをし、次に、中間層に対してCHF<sub>3</sub>-RIEを行なった後、下層に対してO<sub>2</sub>-RIEを行なう。

(A)



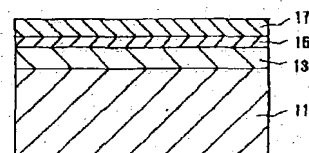
11: Si基板  
13: 下層レジスト層

(B)



15: 中間層(SiO<sub>2</sub>膜)

(C)



17: 上層レジスト層

実施例の説明に供する工程図

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 三層レジスト法によるパターン形成方法であって、

中間層形成材料として、アルコキシ基を有するポリ（シロキサン）誘導体を用い、及び、

下層上に、前記中間層形成材料の層を形成する工程と、

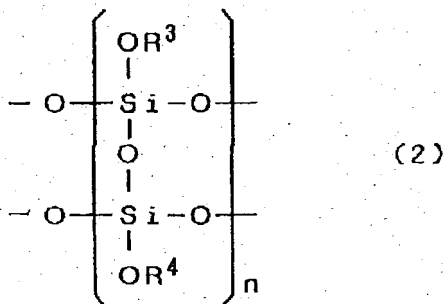
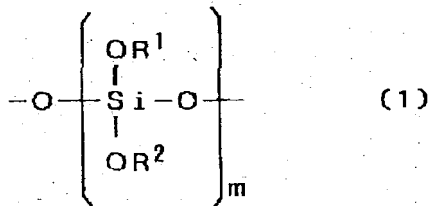
該層に対して酸処理を施す工程と、

該酸処理済みの層に対して熱処理をする工程と、

該熱処理済みの層上に、上層を形成する工程とを含むことを特徴とする三層レジスト法によるパターン形成方法。

【請求項2】 ポリ（シロキサン）誘導体を、式（1）で示される重合体、式（2）で示される重合体、および式（1）で示される重合体と式（2）で示される重合体との共重合体よりなる群から選択される一つまたは複数のものとしたことを特徴とする請求項1記載の三層レジスト法によるパターン形成方法（ただし、式（1）および式（2）中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、アルキル基を表わし、かつこれらは同一でも異なってもよく、また、 $m$  および  $n$  は正の整数を表わす。）。

【化1】



【請求項3】 ポリシロキサン誘導体を、重量平均分子量が500～100000の範囲のものとしたことを特徴とする請求項1または2記載の三層レジスト法によるパターン形成方法。

【請求項4】 熱処理温度を、40～400℃の範囲としたことを特徴とする請求項1記載の三層レジスト法によるパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、半導体装置などの製造、特に能動素子、配線パターン形成に用いられる三層レジスト法によるパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路（IC）の高集積化と高速化を図るため、ICの製造に当たっては、配線の微細化並びに多層化が進められている。しかし、微細化による配線抵抗の増加を防止するため、配線のアスペクト比は高くされる傾向にあり、そして、このような配線が多層化されることにより、被加工基板上の段差はますます大きくなる。したがって、このような段差を有する被加工基板上に、例えば縮小投影露光装置を用いてレジストパターンを形成する場合、上記段差が露光装置の焦点深度の範囲を超えるようになるので、従来のような一層のレジストを用いたパターンニング方法では、所望のパターンを形成できなくなる恐れがある。特に、サブミクロンの領域においては、開口数の大きいレンズを装備した縮小投影露光装置が用いられる傾向があり焦点深度がますます浅くなるため、この問題はさらに顕著になる。

【0003】 そこで、これを解決する技術として、例えば文献a「ジャーナル オブ バキューム サイエンス テクノロジー（Journal of vacuum Science Technology）、第16巻、第6号、1620～1624頁、1979年11月／12月」に開示の三層レジスト法と称される技術があった。

【0004】 この三層レジスト法では、例えば、段差を有する被加工基板上に形成された金属層から配線パターンを形成する場合、次のような手順がとられる。

【0005】 まず、被加工基板上の金属層上に熱硬化性樹脂が厚く（1.5～3μm厚）塗布される。次に、これが熱硬化されて下層とされる。この下層により、被加工基板の段差が平坦化される。次に、この下層上に、中間層として、酸素プラズマによるエッチングに対し高い耐性を有するSiO<sub>2</sub>の薄層（0.1μm厚）が、200℃の加熱によりスパッタ法により形成される。次にこの中間層上に、上層としての感光性樹脂層が形成され、これが露光及び現像されて、感光性樹脂層のパターンが得られる。次に、このパターンをマスクとして、CHF<sub>3</sub>ガスを用いた反応性イオンエッチングにより、中間層がパターンニングされる。その後、この中間層のパターンをマスクとして、酸素ガスをを用いた反応性イオンエッチング（O<sub>2</sub>-RIE）により下層のエッチングが行なわれる。これにより高アスペクト比の三層レジストパターンが得られる。そして、これをマスクとして被加工基板上の下地金属層がエッチングされて所望の配線パターンが形成される。

3

【0006】三層レジスト法の利点は、厚い平坦化層（下層）の上に感光性樹脂層のパターンを形成するため、感光性樹脂層のパターニングの際に基板上の段差の影響を受けることがなく、従って、寸法変動なしに高アスペクト比の微細パターンを形成できることである。

【0007】なお、中間層としては、例えばOCD（東京応化工業（株）製）なる名称で市販されているSiO<sub>2</sub>系被膜形成用塗布液を用いることもできる。文献aに記載の方法では中間層を形成するためスパッタ装置が必要であり、またそのために工程が複雑であったが、OCDを用いる場合は、スピコートによって膜の形成ができるため、極めて簡便である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述のOCDを用いて膜形成を行なう場合、450℃という高温（カタログ記載の推奨温度）が必要なため、下地への影響がある。また、成膜時に当該膜にクラックが生じ易いという問題点があった。

【0009】この発明はこのように点に鑑みなされたものであり、従って、この発明の目的は、中間層の形成をスピコート法により行なえ、然も下地への熱による影響を従来より低減できる三層レジスト法によるパターン形成方法を提供することにある。

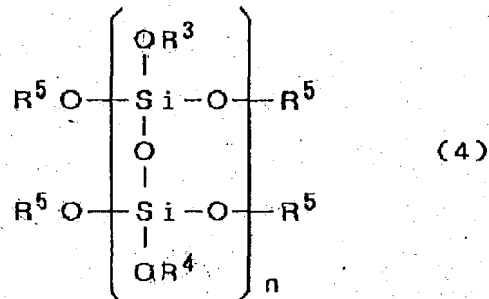
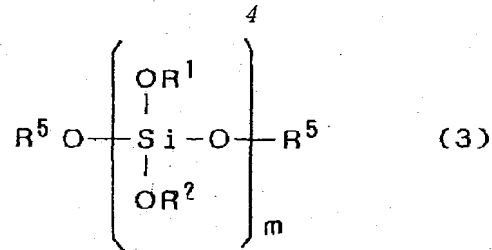
【0010】

【課題を解決するための手段】この目的の達成を図るため、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法によれば、中間層形成材料として、アルコキシ基を有するポリ（シロキサン）誘導体を用いる。更に、下層上に、前述の中間層形成材料の層を形成する工程と、前述の層に対して酸処理を施す工程と、該酸処理済みの層に対して熱処理をする工程と、該熱処理済みの層上に、上層を形成する工程とを含むことを特徴とする。下層および上層それぞれの構成材料は、特に限定されない。

【0011】この発明の実施に当たり、前述のポリ（シロキサン）誘導体を、式（1）で示される重合体、式（2）で示される重合体、および式（1）で示される重合体と式（2）で示される重合体との共重合体よりなる群から選択される一つまたは複数のものとするのがよい（ただし、式（3）中および式（4）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> は、アルキル基を表わし、これらは同一でも異なってもよい。また、R<sup>5</sup> は、主に溶剤中での当該ポリ（シロキサン）誘導体の保存安定性を確保できるあらゆる基を表わし、例えばトリメチルシリル（TMS）基などであり、また、mおよびnは正の整数を表わす。）。

【0012】

【化2】



【0013】また、この発明の実施に当たり、ポリシロキサン誘導体を、重量平均分子量が500～10000の範囲のものとするのが好ましい。重量平均分子量が500より小さいと、皮膜（SiO<sub>2</sub>）の形成時間が長く必要であり実用的でなく、重量平均分子量が10000より大きいものは、その合成を分子量の制御性よく行なうことが難しいからである。

【0014】このようなポリ（シロキサン）誘導体の一部は、この出願に係る出願人による特願平4-17588号公報に記載の化合物である。また、このようなポリ（シロキサン誘導体）の一部のものの合成方法についてもこの出願に係る出願人による特願平4-020889号公報に記載されている。

【0015】更に、この発明の実施に当たり、中間層形成過程における加熱温度を、40～400℃の範囲、好ましくは60～250℃の範囲とする。40℃以下では、シラノールの縮合反応が実用的時間で進まない。一方、400℃以上の高い温度では、下地基板に対して影響がでる可能性がある。

【0016】酸処理に用いる酸の種類、その濃度は、主に下地に対する影響やスループットを考慮して決定する。これに限られないが、例えば塩酸、酢酸、しょう酸或いはその希釈液は、好ましい酸と考えられる。下地に対する影響が比較的少ないからである。その水溶液濃度は、5～30容量%とするのが望ましい。また酸処理は、例えば中間層形成材料を形成した被加工基板を前述の酸溶液の中に浸漬するか、あるいは、酸溶液をスプレーにて中間層形成材料の層に接触させるようにして行うことができる。浸漬による酸処理を行う場合、酸溶液の温度および浸漬時間は、特定されず、任意好適な条件と

することができる。

【0017】酸処理後の熱処理に際し、その加熱雰囲気については特に限定せず、大気中で行うことができる。また加熱手段も特に限定されない。加熱手段としては、例えばオープンやホットプレートなどを挙げることができる。場合により、酸処理の後、好適なときに洗浄工程を設けてもよい。

【0018】

【作用】この発明の構成によれば、アルコキシ基を有するポリ(シロキサン)誘導体を溶剤に溶かすことにより、中間層形成材料の塗布液を調製できる。用い得る溶剤としては、例えば、モノクロロベンゼン、2-メトキシ酢酸エチル、キシレン、ジオキサン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミルなど、種々のものを挙げることができる。この塗布液は、下層上に、例えば回転塗布法により塗布でき、これにより、下層上に、アルコキシ基を有するポリ(シロキサン)誘導体の層が形成できる。

【0019】次に、この層が酸処理される。この酸の作用で、ポリ(シロキサン)誘導体のアルコキシ基が脱離されるので、ポリ(シロキサン)誘導体ではシラノールが生成される。さらに酸処理後の層は加熱処理される。それにより、前記シラノールの縮合が容易に起こるため、中間層形成材料の層は、 $\text{SiO}_2$  となりかつ $\text{O}_2$ -RIE耐性に優れた中間層が得られる。

【0020】次に、この中間層の上に適当なレジストを回転塗布し、かつ、このレジストを適当な放射線源により露光を行なった後さらに現像を行ない、上層のパターンを得る。この上層のパターンを用いて、例えば $\text{CHF}_3$ -RIEにより中間層のエッチングを行ない、中間層のパターンを形成する。その後、この中間層のパターンをマスクとして、例えば $\text{O}_2$ -RIEにより下層のエッチングを行ない、高アスペクト比の三層レジストパターンが得られる。

【0021】また、中間層形成材料の層に対する酸処理温度は、シラノールの縮合が起こる温度でよいので、中間層形成材料を $\text{SiO}_2$  化するための温度を、下地に影響のない温度(例えば、 $40\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは $60\sim 250^\circ\text{C}$ )にできる。

【0022】

【実施例】以下、この発明の、三層レジスト法によるパターン形成方法の実施例について説明する。なお、以下の説明中で述べる、使用材料及びその量、処理時間、温度、その他の数値的条件は、この発明の範囲内の好適例にすぎない。従って、この発明は、これら条件にのみ限定されるものでない。

【0023】1. 中間層形成材料の $\text{O}_2$ -RIE耐性テスト

1-1. ポリ(ジ- $t$ -ブトキシシロキサン)の場合：重量平均分子量が20000のポリ(ジ- $t$ -ブトキシ

シロキサン) (式(3)中、 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  が $t$ -ブチル(Bu)基であり、かつ、 $\text{R}^5$  がトリメチルシリル(TMS)基であるもの。)190g(1mol)を、モノクロロベンゼン1780g中に溶解し、それを0.2 $\mu\text{m}$ 孔メンブレンフィルターで濾過して、中間層形成材料の塗布液を調製する。

【0024】このようにして調製した塗布液を、シリコン基板に対し回転塗布してから、ホットプレート上で約 $80^\circ\text{C}$ にて、約1分間加熱乾燥させ、膜厚0.2 $\mu\text{m}$ の中間層形成材料の層を形成する。次に、これを10容量%の酢酸水溶液中に、室温で約数分間浸漬する。それを取り出してから、必要に応じ洗浄を行った後、ホットプレート上で約 $180^\circ\text{C}$ にて、約2分間加熱処理することにより $\text{SiO}_2$  膜を得る。なお、中間層形成材料の層が $\text{SiO}_2$  膜になったか否かの確認は、中間層形成材料の層の加熱処理前後のIRスペクトルによる分析により行なった。

【0025】次に、この処理済みの基板に対し、DEM451平行平板型ドライエッチャー(日電アネルバ社製)を用いて、 $\text{O}_2$ -RIEを約20分間行なう。エッチング条件は、酸素( $\text{O}_2$ )ガス圧を1.0Pa、 $\text{O}_2$  ガス流量を20SCCM、RFパワー密度を0.12W/ $\text{cm}^2$  とした。

【0026】エッチング後の $\text{SiO}_2$  膜(中間層形成材料の層から得たもの)の膜減り量を、膜厚計(タリステップ、テーラーホブソン社製)を用いて測定したところ、膜減りは観察されなかった。また、クラックも生じていなかった。

【0027】1-2. ポリ(ジメトキシシロキサン)の場合：1-1項の構成において、ポリ(シロキサン)誘導体としてポリ(ジメトキシシロキサン) (式(3)中、 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  がメチル基であり、かつ、 $\text{R}^5$  がTMS基であるもの。)を用い、中間層形成材料の層の加熱温度を $250^\circ\text{C}$ とした以外は、1-1項に記載の条件と同じ条件で実験を行なう。

【0028】この実施例において、 $\text{O}_2$ -RIEによる膜減り及びクラックは、観察されなかった。

【0029】1-3. ポリ( $t$ -ブトキシシルセスキオキサン)の場合：1-1項の構成において、ポリ(シロキサン)誘導体としてポリ( $t$ -ブトキシシルセスキオキサン) (式(4)中、 $\text{R}^3$  および $\text{R}^4$  が $t$ -Bu基であり、かつ、 $\text{R}^5$  がTMS基であるもの。)を用いた以外は、1-1項に記載の条件と同じ条件で実験を行なう。

【0030】この実施例において、 $\text{O}_2$ -RIEによる膜減り及びクラックは、観察されなかった。

【0031】2. 三層レジスト法によるパターン作成  
図1の(A)~(C)、および図2の(A)~(C)は、それぞれ、この発明の三層レジストパターン形成方法の実施例の説明に供する工程図で、各図は、要部断面

図で示してある。なお、説明に用いる各図は、この発明が理解できる程度に、各構成成分の大きさ、形状及び配置関係を概略的に示してあるにすぎない。

【0032】図1の(A)に示すように、シリコン(Si)基板11上に、この場合、フォトリソ、MP2400(シプレー社製、商品名)を回転塗布し、その後、この試料をオープン中で約200℃にて、約1時間加熱して硬化させ、膜厚2.0μmの下層レジスト層13を形成する。

【0033】次に、図1の(B)に示すように、この下層レジスト層13上に、実施例1-1の項において調製した塗布液を、膜厚が0.2μmとなるように回転塗布した後、この試料を、10容量%の酢酸水溶液中に室温にて約数分間浸漬する。この試料を酸溶液から取り出して、次に、それをホットプレート上で約180℃にて、約2分間加熱することにより、SiO<sub>2</sub>膜(中間層)15を形成する。

【0034】次に、図1の(C)に示すように、この中間層15の上に、この場合SAL601-ER7(シプレー社製、商品名)による上層レジスト層17を、膜厚が0.4μmとなるように形成する。

【0035】次に、この上層レジスト層17を電子線により選択的に露光する。その際の露光量を、3μC/cm<sup>2</sup>とする。この電子線露光を行なったものに、約115℃の温度にて、約1分間、ポストエクスポージャーベークを行なう。その後、これを、0.27TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)溶液中に約5分間浸漬し、更に水の中に約5分間浸漬してから、ホットプレート上で約60℃にて、約1分間のベークを行なって上層パターン17aを得た(図2(A))。

【0036】その後、この上層パターン17aをマスクとし、ドライエッチャーDEM451(日電アネルパ社製)を用い、中間層15に対してCHF<sub>3</sub>-RIEを行なう。これにより、中間層パターン15aが形成される(図2の(B))。エッチング条件は、CHF<sub>3</sub>ガス圧を10Pa、CHF<sub>3</sub>ガス流量を50SCCM、CF<sub>4</sub>ガス流量を50SCCM、RFパワー密度を100W/cm<sup>2</sup>とし、エッチングを約5分間行なう。これに引き続き、下層13に対してO<sub>2</sub>-RIEを約35分間行なう。それにより、下層パターン13aが形成される(図2の(C))。エッチング条件は、O<sub>2</sub>ガス圧を1.0Pa、O<sub>2</sub>ガス流量を20SCCM、RFパワー密度を0.12W/cm<sup>2</sup>とした。

【0037】このようにして得られたレジストパターン(13a、15a、17aの積層体部分(図2の(C))の断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)により

観察した結果、0.5μmのラインアンドスペースパターン(L/S)がアスペクト比4で、かつ、矩形の形状に形成されていることが分かった。

【0038】上述においては、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法の実施例について説明したが、この発明は、上述の実施例に制約されるものではない。

【0039】例えば、上述の実施例では、ポリ(シロキサン)誘導体として、ポリ(ジ-tert-ブトキシシロキサン)、ポリ(ジメトキシシロキサン)、およびポリ(tert-ブトキシシルセスキオキサン)を用いていたが、これらは単なる一例にすぎない。ポリ(シロキサン)誘導体を上記の式(1)または式(2)で示されるもの等の他の好適なものとした場合も、実施例と同様の効果を得ることができる。

【0040】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法によれば、アルコキシ基を有するポリ(シロキサン)誘導体を中間層形成材料として用いているので、下層上に、この中間層形成材料の層を回転塗布(スピンコート)法で形成できる。さらに、この形成された層を、酸処理した後、熱処理するので、中間層としてのSiO<sub>2</sub>層が得られる。従って、O<sub>2</sub>-RIE耐性が高い中間層を簡単に形成できる。

【0041】また、中間層形成材料に対する熱処理温度は、シラノールを縮合させるのに必要な程度の温度でよいので、上述のOCD(従来のSiO<sub>2</sub>系被膜形成材)の場合に比べ低くて済み(実施例の温度でいえば、200℃程度低い温度で済む。)、下地への熱の影響も低減できる。

【図面の簡単な説明】

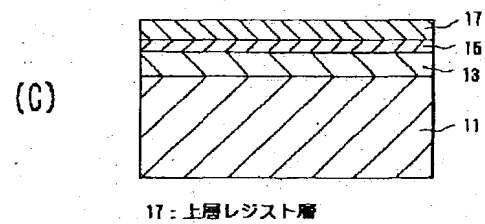
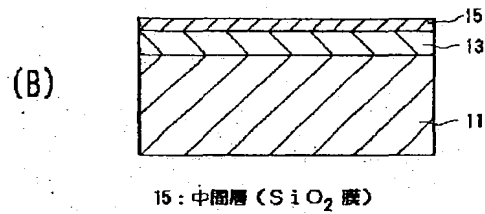
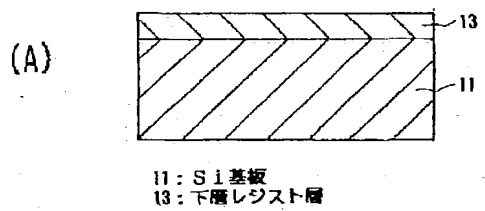
【図1】(A)~(C)は、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法の実施例の説明に供する工程図である。

【図2】(A)~(C)は、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法の実施例の説明に供する図1に続く工程図である。

【符号の説明】

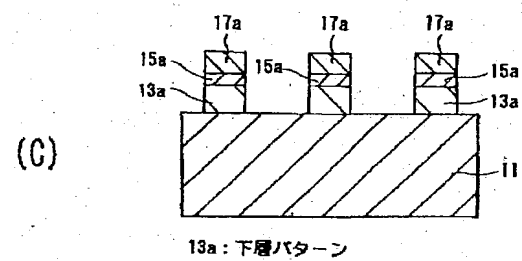
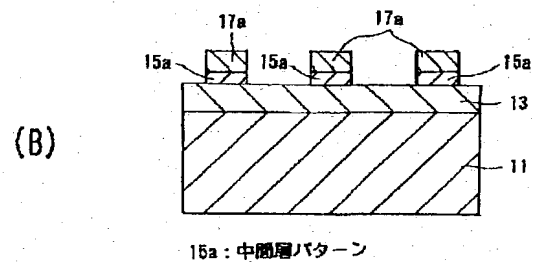
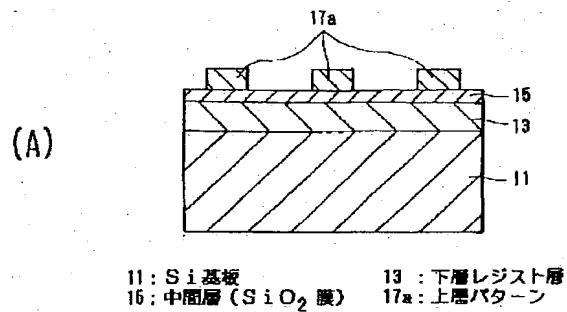
11: Si基板  
13: 下層レジスト層  
13a: 下層パターン  
15: 中間層(SiO<sub>2</sub>膜)  
15a: 中間層パターン  
17: 上層レジスト層  
17a: 上層パターン

【図1】



実施例の説明に供する工程図

【図2】



実施例の説明に供する工程図